

DISPERSING ELEMENT OF TITANIUM DIOXIDE AND SILICONE FINE PARTICLE

Patent Number: JP9208438
Publication date: 1997-08-12
Inventor(s): FUTAMATA HIDEO; TAKAHASHI HIDEO; HATTORI MASAKAZU; IIDA MASANORI
Applicant(s): ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD
Requested Patent: JP9208438
Application Number: JP19960289132 19961011
Priority Number(s):
IPC Classification: A61K7/42; A61K7/00; B01J13/00; C01G23/00
EC Classification:
Equivalents: JP3224750B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dispersing element most appropriate for production of cosmetics having improved stability and excellent in covering power by previously dispersing titanium dioxide fine particle having a specific particle size using a dispersing agent and silicone as medium.

SOLUTION: This dispersion is obtained by dispersing the titanium dioxide fine particle having average particle size of 0.005-0.15 μ m, especially 0.005-0.1 μ m, in the silicone dispersing medium with the dispersing agent comprising silicone compound by premixing with homogenizing-mixer, etc., and dispersing the titanium dioxide fine powder by using a crusher such as sand mill, etc. This fine powdered titanium dioxide silicone dispersion contains a well dispersed titanium dioxide, manifests an excellent UV screening effect when formulated in cosmetics. Methylpolysiloxane, methylcyclopolsiloxane, etc., are preferred as silicone dispersing medium. A fine powdered rod titanium dioxide having 0.005-0.6 μ m of length, axial ratio ≥ 3 is preferred as the fine powdered titanium dioxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208438

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

| (51)Int.Cl. [®] | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|--------------|--------|
| A 61 K 7/42 | | | A 61 K 7/42 | |
| | 7/00 | | 7/00 | B |
| B 01 J 13/00 | | | B 01 J 13/00 | B |
| C 01 G 23/00 | | | C 01 G 23/00 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 5 頁)

| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平8-289132 | (71)出願人 | 000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)10月11日 | (72)発明者 | 二又 秀雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平7-333927 | (72)発明者 | 高橋 英雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内 |
| (32)優先日 | 平7(1995)11月28日 | (72)発明者 | 服部 雅一 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微粒子二酸化チタンシリコーン分散体

(57)【要約】

【課題】 紫外線遮蔽性を付与する目的で、シリコーン系の化粧料に微粒子二酸化チタンを配合しようとするが、微粒子二酸化チタン表面が親水性であるのに対し、シリコーンが高い疎水性を有していることから、微粒子二酸化チタン粒子がシリコーンになじまずに凝集てしまい、微粒子二酸化チタン粒子が本来有する透明性、紫外線遮蔽性が発揮されない。

【解決手段】 平均单一粒子径0.005~0.15μmをもつ微粒子二酸化チタンを、分散剤を用い、シリコーンを媒液とした分散体とし、予め良く分散させた形態とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散媒としてのシリコーン、微粒子二酸化チタン粒子及び分散剤を含むシリコーン分散体で、該微粒子二酸化チタンが平均单一粒子径0.005～0.15μmをもつ二酸化チタン分散体。

【請求項2】 微粒子二酸化チタンの平均单一粒子径0.005～0.1μmである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項3】 分散媒としてのシリコーンがメチルポリシロキサンであるである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項4】 分散媒としてのシリコーンがメチルフェニルポリシロキサンであるである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項5】 分散媒としてのシリコーンがメチルシクロポリシロキサンであるである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項6】 分散剤がトリメチルシロキシケイ酸である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項7】 分散剤がジメチルポリシロキサン・メチル(ポリオキシアルキレン)シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項8】 分散剤がトリメチルシロキシケイ酸及びジメチルポリシロキサン・メチル(ポリオキシアルキレン)シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項9】 微粒子二酸化チタンが、長さが0.05～0.6μm、軸比が3以上の棒状微粒子二酸化チタンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項10】 微粒子二酸化チタンの形状が樹枝状或いはヒトデ状であり、平均長軸径が0.2～0.5μm、平均短軸径が0.04～0.1μm、軸比が3以上の棒状微粒子二酸化チタンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項11】 請求項1の微粒子二酸化チタン分散体を含有する日焼け止め化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微粒子二酸化チタンをシリコーンに分散させた分散体及びこれを用いた日焼け止め化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 単一粒子径約0.15μm以下の微粒子二酸化チタンは、樹脂などの膜或いは成形物に配合すると、紫外線を遮蔽して紫外線により変質する物質を保護する一方、可視光線を透過して透明性を有するといったように、单一粒子径0.15～0.5μmの顔料級二酸化チタンとは異なった性質を示すことは良く知られている。更に、人体への作用が極めて低く、またそれ自体紫外線や薬品などによる変質がほとんどないことから、微

粒子二酸化チタンは、安全性、安定性、透明性の高い紫外線遮蔽剤として、塗料、化粧料、化学繊維に利用されている。ところで近年、塗料、化粧品には、耐水性、撥水性、耐薬品性、耐候性に優れた材料として、シリコーンが多く利用されるようになってきた。とくに、化粧料用には、耐水性などに加えて、肌に塗ったときの伸びのよさ、さらっとした感触が、極めて優れていることから、非常に注目されている。しかしながら、紫外線遮蔽性を付与する目的で、シリコーン系の化粧料に二酸化チタンを配合しようとすると、二酸化チタン表面が親水性であるのに対し、シリコーンが高い疎水性を有していることから、二酸化チタン粒子がシリコーンになじまずに凝集してしまい、本来の透明性、紫外線遮蔽性が発揮されないという問題が生じた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安全性、安定性、透明性に優れた紫外線遮蔽剤である微粒子二酸化チタンについて、シリコーン系の化粧料に配合したときに、比較的簡単な分散処理操作で高分散状態に配合し得、非常に優れた紫外線遮蔽能を付与し得る分散体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、微粒子二酸化チタンについて、シリコーン系の化粧料に配合したときに、本来有する紫外線遮蔽能を完全に発揮するような形態を種々検討した。その結果、分散剤を用い、シリコーンを媒液として、予め良く分散させた形態であれば、前記問題点を解決し得るのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさなど使用感の向上など、従来技術にない優れた効果があるとの知見を得、本発明を完成了。

【0005】本発明の微粒子二酸化チタン分散体は、媒液としてのシリコーン、微粒子二酸化チタン、およびこの粒子を安定的に分散せしめる分散剤で構成されている。

【0006】分散体の配合としては、微粒子二酸化チタン30～70重量部、望ましくは40～70重量部と、分散剤が、分散剤/微粒子二酸化チタンとして1～40重量%である。

【0007】本発明の微粒子二酸化チタン分散体における微粒子二酸化チタンの形状は、球状、棒状、紡錘状、樹枝状のいずれでも良く、平均单一粒子径が0.005～0.15μmである。球状以外の形状を有する微粒子二酸化チタンの場合には、それらの体積を求めてその体積と等価の真球状を想定し、その径を各形状の平均单一粒子径とした。

【0008】本発明において使用する微粒子二酸化チタンは、種々の方法によって製造し得るが、例えば四塩化チタン水溶液をアルカリで中和加水分解し、得られた含水二酸化チタンを焼成するか、あるいは含水二酸化チタ

ンを水酸化ナトリウムで加熱処理し、得られた反応生成物を酸で加熱熟成して得ることができる。このものは、さらに必要に応じて焼成して粒子径や粒子形状の調整、更に耐候性の向上をはかってもよい。また、硫酸チタン水溶液や四塩化チタン水溶液を加熱加水分解して得られた含水二酸化チタンを酸で解こう処理したものや、このものをさらに焼成したものであってもよい。さらに微粒子二酸化チタンは、分散剤との親和性や耐光性の向上をはかるべく、例えばアルミニウム、珪素、ジルコニアム、チタン、亜鉛およびスズの少なくとも1種の酸化物または含水酸化物で被覆されている方が好ましい。

【0009】本発明において使用する媒液としてのシリコーンとしては、配合しようとする化粧料に合わせて選択すればよく、例えば、メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペニタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0010】本発明において使用する分散剤は、シリコーン系の化合物であることが好ましく、例えば、ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルなどが挙げられる。シリコーン系分散剤は、酸化チタンの重量基準で1～40%、好ましくは、5～30%配合することによって、分散性、粘度、安定性等の点で良好なシリコーン分散体が得られる。概ね、二酸化チタンの比表面積が大きいほど、また、表面被覆剤の量が多いほど、分散剤の最適配合は多くなる。また、超微粒子二酸化チタンの製法、表面被覆剤の種類によっても分散剤の最適配合量は異なる。分散剤は、2種以上のものを組み合わせて使用した方がよい場合がある。1種だけの分散剤の使用では、化粧品の伸びや乳化安定性が十分でない場合に、それらを抑えることができるからである。

【0011】次に、本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体の製造方法について述べる。本発明の分散体は、特定の分散剤、媒液及び微粒子二酸化チタンを、羽根型攪拌機、ディスパー、ホモミキサー等を用いて予備混合したのち、サンドミル、ペブルミル、ディスクミル等の粉碎機を用いて、微粒子二酸化チタンを分散せしめることにより得られる。なお、粉碎機の種類、粉碎メディアの選定、最適粉碎条件の設定は、高度な分散体を調整する上で重要であるが、例えば縦型、横型のサンドミルで直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて粉碎するのが望ましい。

【0012】このようにして得られた微粒子二酸化チタンシリコーン分散体は、微粒子二酸化チタンを非常に良く分散した状態で含有するため、化粧料に配合すると、微粒子二酸化チタンが本来有する優れた紫外線遮蔽能を十分に発揮するのに加え、配合した化粧料の安定性向

上、伸びのよさなどの使用感の向上の効果を発現する。

【0013】微粒子二酸化チタンシリコーン分散体は、微粒子二酸化チタンの分散に非常に適した条件で作製されたのち、所望の化粧料に配合されるため、微粒子二酸化チタンが本来有する紫外線遮蔽能が十分に発揮される。これに対し、通常、化粧料に粉末を配合するような方法で微粒子二酸化チタンを配合しても、微粒子二酸化チタンが本来有する紫外線遮蔽能が十分発揮されないばかりか、経時的に微粒子二酸化チタンがシリコーン成分から分離して沈降するなどの問題が生ずることが多い。本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体を日焼け止め化粧料として利用する場合には、例えばシリコーンを主とする油性成分、保湿剤、界面活性剤、顔料、香料、防腐剤、水、アルコール類、増粘剤等と配合し、ローション状、クリーム状、ペースト状、スティック状、乳液状など、各種の形態で用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明を下記実施例により例示しながら更に詳しく説明する。実施例は本発明の特定の態様であり、限定的なものではない。

【0015】

【実施例】

実施例1

四塩化チタン水溶液（TiO₂ 200g/1）を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、その後熟成してルチル型の微小チタニアゾルを得た。このゾルを濾過、洗浄したのち600℃で3時間焼成し、流体エネルギーミルで粉碎して平均粒子径20nmの超微粒子二酸化チタン粉末を得た。この超微粒子二酸化チタン粉末を水中に分散させてサンドミルで湿式粉碎して超微粒子二酸化チタンスラリー（TiO₂ 200g/1）とした。このスラリーを70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミニ酸ナトリウムをAl₂O₃としてTiO₂重量基準で5%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して超微粒子二酸化チタン粉末（平均单一粒子径0.02μm）を得た。

【0016】この微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸）12重量部と分散媒（オクタメチルシクロテトラシロキサン）48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度150cPのシリコーンオイル分散体（A）を得た。

【0017】実施例2

四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンをTiO₂換算100g/1の濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2lに48%水酸化ナトリウム

水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、ろ過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルブし、TiO₂換算100g/1の濃度の水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5lを還流器付きフラスコに入れ、3.5%塩酸400gを攪拌しながら添加したのち、95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長軸0.20μm、軸比5.0（平均单一粒子径で表すと、0.078μm）の棒状微粒子酸化チタンの水性懸濁液を得た。

【0018】この懸濁液を70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムをAl₂O₃としてTiO₂重量基準で5%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して棒状微粒子二酸化チタン粉末を得た。

【0019】この棒状微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸）12重量部と分散媒（デカメチルシクロペンタシロキサン）48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度100cPのシリコーンオイル分散体（B）を得た。

【0020】実施例3

四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンをTiO₂換算100g/1の濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2lに48%水酸化ナトリウム水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、ろ過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルブし、TiO₂換算100g/1の濃度の水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5lを還流器付きフラスコに入れ、3.5%塩酸570gを攪拌しながら瞬時に添加したのち、95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長軸0.30μm、短軸0.055μm（平均单一粒子径で表すと、0.11μm）の樹枝状微粒子酸化チタンの水性懸濁液を得た。

【0021】この懸濁液を70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムをAl₂O₃としてTi

| | |
|------------------------------|---------|
| (1) オクタメチルシクトテトラシロキサン | 残部 |
| (2) ジメチルポリシロキサン | 15.7重量部 |
| (3) ジメチルポリシロキサン・ | |
| メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体 | 0.5重量部 |
| (4) 微粒子二酸化チタンシリコーン分散体（A）～（D） | 7.5重量部 |
| 又は微粒子二酸化チタン粉末（E）～（G） | 3.0重量部 |
| (5) ナイロンパウダー（粒子径5μm） | 12.5重量部 |
| (6) エタノール | 10.0重量部 |
| (7) グリセリン | 2.5重量部 |
| (8) 精製水 | 27.5重量部 |

成分（1）～（5）を混合してディスパーで分散したもに、予め混合した成分（6）～（8）の混合物を攪拌

O₂重量基準で5%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して樹枝状微粒子二酸化チタン粉末を得た。

【0022】この樹枝状微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸）12重量部と分散媒（デカメチルシクロペンタシロキサン）48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度130cPのシリコーンオイル分散体（C）を得た。

【0023】実施例4

実施例1の微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸6重量部とジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体6重量部）計12重量部と分散媒（オクタメチルシクロテトラシロキサン）48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度90cPのシリコーンオイル分散体（D）を得た。

【0024】比較例1

実施例1の微粒子二酸化チタンを粉末（E）として用いた。

【0025】比較例2

実施例2の棒状微粒子二酸化チタンを粉末（F）として用いた。

【0026】比較例3

実施例3の樹枝状微粒子二酸化チタンを粉末（G）として用いた。

【0027】試験例1

微粒子二酸化チタンのシリコーン分散体（A）～（D）及び粉末（E）～（G）をそれぞれ下記の処方で合計量が100重量部になるように配合して日焼け止めクリーム（W/Oエマルジョン）（a）（b）（c）（d）（e）（f）（g）を得た。

ながら徐々に添加して日焼け止めクリームを調整した。

【0028】評価方法1

上記各クリームを石英ガラス板上に $25 \mu\text{m}$ の膜厚となるように塗布し、分光光度計にて $750\text{~}300\text{ nm}$ の透過率を測定した。

【0029】評価方法2

上記各クリームを $20\text{~}52$ 歳の女性 10 名に通常に使
試料を配合した日焼け止めクリームの透過率 (%)

用してもらい、肌の上での伸びのよさの使用感を相互に評価してもらった。以上の試験・評価結果を表 1 に示した。

【0030】

【表1】

| | 試料 | 可視光領域 (550 nm) | 紫外線A領域 (360 nm) | 紫外線B領域 (308 nm) | 使用感 |
|-------|-----|-------------------|--------------------|--------------------|-----|
| 実施例 1 | (a) | 93. 3 | 24. 5 | 0. 8 | 7 |
| 実施例 4 | (d) | 92. 8 | 24. 8 | 0. 9 | 9 |
| 比較例 1 | (e) | 80. 3 | 58. 6 | 47. 4 | 3 |
| 実施例 2 | (b) | 90. 1 | 20. 8 | 1. 2 | 8 |
| 比較例 2 | (f) | 82. 8 | 53. 4 | 38. 4 | 4 |
| 実施例 3 | (c) | 84. 7 | 11. 1 | 3. 9 | 8 |
| 比較例 3 | (g) | 77. 8 | 49. 6 | 50. 8 | 5 |

(注) 使用感は 10 段階で評価。数値が大きい程、伸びが良いことを示す。

【0031】

【発明の効果】本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体は、安全性、安定性、透明性に優れた紫外線遮蔽剤である微粒子二酸化チタンを非常に良く分散した状態

で含有するため、化粧料に配合すると、微粒子二酸化チタンが本来有する優れた紫外線遮蔽能を十分に発揮するのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさなどの使用感の向上の効果を発現する化粧料を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 正紀

三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株
式会社四日市事業所内